



TITLE:

Hypervirial定理と摂動変分法(分子理論における諸方法,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

青野, 茂行

CITATION:

青野, 茂行. Hypervirial定理と摂動変分法(分子理論における諸方法,基研研究会報告). 物性研究 1969, 12(1): A22-A32

ISSUE DATE:

1969-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/87136>

RIGHT:

Hypervirial 定理と摂動変分法

金沢大理学部 青 野 茂 行

このノートの目的は Hypervirial 定理と分子理論の関連、特に摂動変分法 (perturbation-Variation Method) との関係を簡単に紹介することにある。§ 1 では Virial 定理, Hellmann-Feynman 定理の復習, § 2 では Hypervirial 定理を解説し, 前記をその特別の場合として含むことを明らかにする。§ 3 では摂動論による物理量の補正が Hypervirial 定理に導かれて行なわれることを示す。

§ 1 Virial 定理, Hellmann-Feynman 定理

系を記述するポテンシャル関数 V が座標 ($\mathbf{r} = x, y, z$) の ρ 次の斉関数であるならば, 定常状態における運動エネルギー $\langle T \rangle$ とポテンシャルエネルギー $\langle V \rangle$ との間に

$$\langle T \rangle = \frac{\rho}{2} \langle V \rangle \quad \text{..... (1)}$$

の関係があることが Virial 定理の示すところである。

この量子力学的証明は Fock によってスケール (scale) 因子と関連づけて行なわれた。更に, 近似波動関数が与えられて, その変分パラメーターの 1 つがスケール因子であるとき, 平衡核間距離においては, スケール因子を (1) を満たすようにとることは全エネルギーをスケール因子について最良にすることになっている, ということも証明されている。

Hellmann-Feynman 定理のはじめの形は次の通りである。分子の解離エネルギーを計算するかわりに核 α に及ぶ力 \mathbf{f}_α を求めるとする。もし電子に対する正しい波動関数 Φ が与えられていて, それから電荷密度

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \rho_i(x, y, z) \quad \text{..... (2)}$$

$$\rho_i = \langle \Phi | \Phi \rangle^{(i)} \quad \text{..... (2a)}$$

がえられたとせよ。但し, 肩の添字は電子 i についての空間積分だけ行なわ

れていないことを意味する。そのとき f_α の期待値は

$$\langle f_\alpha \rangle = -Z_\alpha \left\langle \frac{r_\alpha}{r_\alpha^3} \mid \rho(x, y, z) \right\rangle \quad (3)$$

となる。 Z_α は核荷電，これを積分すれば解離エネルギーが求められることはいうまでもない。

以上の議論を一般化して，ある物理量 M がパラメーター λ を含むとき

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle M \rangle = \langle \Phi \mid \frac{\partial M}{\partial \lambda} \mid \Phi \rangle \quad (4)$$

が成り立つとするのが一般化された Hellmann - Feynman 定理である。

§ 2 Hypervirial 定理

古典論からはじめる，一般化された座標 q と運動量 p とをもつ系があって，そこで適当に定義された（一価であり，系と同じ境介条件をもつなど） $W(q, p)$ を考える。そのとき系のハミルトニアン H と W の Poisson 括弧の時間平均が零になる：

$$\{H, W\} = 0 \quad (5)$$

これが古典的 Hypervirial 定理である。証明は次の通り，

$$\frac{dW}{dt} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial W}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial W}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) \quad (6)$$

この左辺の時間平均は，周期系では周期を τ として

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dW}{dt} dt = \frac{1}{\tau} (W(\tau) - W(0)) = 0, \quad (\because W(\tau) = W(0))$$

非周期系では

$$\frac{dW}{dt} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dW}{dt} dt = \lim_{\tau \rightarrow 0} (W(\tau) - W(0)) = 0$$

($\because W(\tau), W(0)$ いづれも有現)

一方、右辺は

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad \dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q_j}$$

だから Poisson 括弧となる。

量子論への類推は自ら行なわれる。すなわち、Poisson 括弧のかわりに交換子を取り、時間平均を定常状態による空間平均でおきかえる：

$$\langle n | [H, W] | n \rangle = 0 \quad (7)$$

これが量子力学的 Hypervirial 定理である。

〔証明〕 W に対する Heisenberg の運動方程式

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle m(t) | W | n(t) \rangle &= \langle m(t) | [W, H] | n(t) \rangle \\ &= (\epsilon_n - \epsilon_m) \langle m(t) | W | n(t) \rangle \\ \text{但し, } | n(t) \rangle &= | n \rangle e^{-i\epsilon_n t/\hbar} \end{aligned}$$

を考え、 $\langle m(t) | W | n(t) \rangle \neq 0$ とすれば、この対角要素より $\langle n | [W, H] | n \rangle = 0$ 。

Hypervirial 定理が Virial 定理や Hellmann - Feynman 定理を特別の場合として含むことを次に示す。一般的な Schrödinger 方程式

$$\Omega | n \rangle = \epsilon_n | n \rangle \quad (8)$$

において、 Ω 及び $| n \rangle$ が任意のパラメーター λ を含むとき

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\Omega - \epsilon_n) | n \rangle = (\Omega - \epsilon_n) \frac{\partial | n \rangle}{\partial \lambda} = 0.$$

この式の行列要素をとり

$$\langle m | \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} | n \rangle = \frac{\partial \epsilon_n}{\partial \lambda} \langle m | n \rangle + \langle m | \epsilon_n - \Omega | \frac{\partial | n \rangle}{\partial \lambda} \rangle, \quad (9a)$$

$$\langle n | \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} | m \rangle = \frac{\partial \epsilon_n}{\partial \lambda} \langle n | m \rangle + \langle \frac{\partial | n \rangle}{\partial \lambda} | \epsilon_n - \Omega | m \rangle. \quad (9b)$$

(9b) を導くときに $\langle m | \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \rangle = - \langle \frac{\partial | m \rangle}{\partial \lambda} | n \rangle$ を使った。

もし $|n\rangle$ が正確な波動関数ならば，対角要素をとることにより

$$\frac{\partial \epsilon_n}{\partial \lambda} = \langle n | \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} | n \rangle \quad (10)$$

となり，これは (4) の Hellmann - Feynman 定理である。もし $|n\rangle$ が近似波動関数 $|n^0\rangle$ であるならば

$$\langle n^0 | \Omega - \epsilon_n | \frac{\partial n^0}{\partial \lambda} \rangle + \langle \frac{\partial n^0}{\partial \lambda} | \Omega - \epsilon_n | n^0 \rangle = 0 \quad (11)$$

が充たされるように $|n^0\rangle$ を定めるとよい。

そこで

$$i\kappa \frac{\partial}{\partial \lambda} |n^0\rangle = (W_\lambda - C) |n^0\rangle, \quad C: \text{定数} \quad (12)$$

を充たす W_λ が存在するならば， Ω をハミルトニアン H とみて

$$\frac{\partial \epsilon_n}{\partial \lambda} \langle n^0 | n^0 \rangle = \langle n^0 | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | n^0 \rangle + \frac{i}{\kappa} \langle n^0 | [H, W] | n^0 \rangle \quad (13)$$

となり，Hellmann - Feynman 定理と Hypervirial 定理は Consistent である。

次に Virial 定理との関連を論ずる，(9) の非対角項から

$$i\kappa \langle m | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | n \rangle = \langle m | [W, H] | n \rangle \quad (14)$$

ここで λ をスケール因子とみて， $\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_j \lambda$ とスケールする。ハミルトニアンは

$$H = - \sum_i \frac{\lambda^2 \kappa^2}{2m_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_j} + V(\mathbf{r}'_1/\lambda, \mathbf{r}'_2/\lambda, \dots) \quad (15)$$

λ について微分すれば

$$\lambda \frac{\partial H}{\partial \lambda} = - \sum_j (2T_j - \mathbf{r}_j \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} V) = -2T + \mathbf{r} \cdot (\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} V) \quad (16)$$

よく知られた交換関係

$$[\mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}, T] = -2T, \quad [\mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}, V] = \mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} V \quad (17)$$

をつかえば，(14) と (16) をみて

$$W = \frac{i\hbar}{\lambda} \mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (18)$$

となる。すなわち $W = \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ は Virial 定理を generate する Hypervirial 演算子である。

この例から推測できるように、Hypervirial 定理を波動関数の改良に使用するとすれば

$$W = r^n p \quad (19)$$

の形が注目される。然し組織的な研究は行なわれていない。

§ 3 Hypervirial 定理と Perturbation - Variation 法

Hypervirial 定理をつかって近似波動関数の精度をあげるということを、摂動論と関連させて論ずるのが以下の主要な目的である。

近似的な系に対して

$$h\phi = \epsilon\phi \quad (20)$$

が解かれているとする。正確な系

$$H\psi = E\psi \quad (21)$$

$$H = h + \lambda V \quad (22)$$

を摂動展開で解くことを試みる：

$$\psi = \phi + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \dots, \quad (23)$$

$$E = \epsilon + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \quad (24)$$

もし適当なユニタリ演算子 V が見出されて

$$\tilde{H} = VH V^+$$

が h と可換ならば、 \tilde{H} と h は同時固有関数をもつ、

$$\tilde{H}\phi = E'\phi,$$

更に (21) は

青野 茂行

$$\widetilde{H}(V\phi) = E(V\phi)$$

とかけて $E = E'$ となり, また

$$\phi = V\psi, \quad \psi = V^{-1}\phi = V^+\phi$$

も明らかである。

摂動により生ずるエネルギーの shift は演算子

$$V' = \widetilde{H} - h \quad \dots\dots\dots (25)$$

から求められる。

$$E - \varepsilon = \langle \phi | V' | \phi \rangle$$

だから

$$V' = \lambda V'_1 + \lambda^2 V'_2 + \dots\dots\dots (26)$$

と展開すれば (24) から

$$E_1 = \langle \phi | V'_1 | \phi \rangle, \quad E_2 = \langle \phi | V'_2 | \phi \rangle, \quad \dots\dots\dots (27)$$

である。

我々は V を

$$V = e^{iS}, \quad (S \text{ はエルミト演算子}), \quad \dots\dots\dots (28)$$

の形で求める。 $\lambda \rightarrow 0$ のとき $V \rightarrow 1$ だから

$$S = \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots\dots\dots (29)$$

と展開すれば

$$\begin{aligned} V' &= e^{iS} H e^{-iS} - h \\ &= \lambda V + i[S, H] + \frac{\lambda^2}{2!} [S, [S, H]] + \dots\dots\dots \end{aligned} \quad (30)$$

となり, (23) と (26) を考慮すれば

$$V'_1 = V + i[S, h], \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$V'_2 = i[S_2, h] + \frac{i}{2} [S_1, V] + \frac{i}{2} [S_1, V_1] \quad \dots\dots\dots (32)$$

ここで、 ϕ が h 及び V_1' の正確な波動関数であることを考慮すれば、Hypervirial 定理をつかって

$$E_1 = \langle \phi | V | \phi \rangle \quad (33)$$

$$E_2 = \frac{i}{2} \langle \phi | [S_1, V] | \phi \rangle \quad (34)$$

をえる。

他の物理量 L に対しても

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \langle \psi | L | \psi \rangle \\ &= \langle e^{iS} \phi | L | e^{-iS} \phi \rangle = \langle \phi | e^{iS} L e^{-iS} | \phi \rangle \\ &= \langle \phi | L | \phi \rangle + i \langle \phi | [S, L] | \phi \rangle + \frac{i^2}{2!} \langle \phi | [S, [S, L]] | \phi \rangle + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

となるから

$$\langle L \rangle = L_0 + \lambda L_1 + \lambda^2 L_2 + \dots \quad (36)$$

と比較して

$$L_0 = \langle \phi | L | \phi \rangle \quad (37)$$

$$L_1 = i \langle \phi | [S_1, L] | \phi \rangle \quad (38)$$

$$L_2 = i \langle \phi | [S_2, L] | \phi \rangle + \frac{i^2}{2!} \langle \phi | [S_1, [S_1, L]] | \phi \rangle \quad (39)$$

をえる。

我々はこれまで ϕ が摂動 λV で $e^{-iS} \phi$ と変るとしてきたが、今度は摂動 λL で $e^{-iT} \phi$ と変るとしよう。(31) との類似で

$$L' = L + i [T_1, h] \quad (40)$$

を定義すれば、 ϕ は L' に対しても正確な波動関数だから、再び hypervirial 定理をつかって

$$L_1 = \langle \phi | [S_1, [T_1, h]] | \phi \rangle$$

をえる。これは Lie-Jacobi の恒等式

$$[S_1, [T_1, h]] + [h, [S_1, T_1]] + [T_1, [h, S_1]] = 0 \quad (41)$$

及び hypervirial 定理により

$$L_1 = i \langle \phi | [T_1, V] | \phi \rangle \quad (42)$$

をえる。(38) と (42) は Dalgarno の交替定理 (interchange theorem) に外ならない。

(34) 及び (42) をかきかえて ($H = h + \lambda V$)

$$\lambda E_2 = -\frac{i}{2} \langle \phi | [H, S_1] | \phi \rangle \quad (43)$$

$$\lambda L_1 = -i \langle \phi | [H, T_1] | \phi \rangle \quad (44)$$

は重要である。(44) について論ずれば、もし近似波動関数 ϕ が L の 1 次補正を零にするならば、それは Hypervirial 定理

$$\langle \phi | [H, T_1] | \phi \rangle = 0 \quad (45)$$

をみたす、そのために必要な演算子 T は

$$L' \phi \equiv (L + i[T_1, h]) \phi = L_0 \phi \quad (46)$$

より原理的には求められる。同様なことが (43) についても行なわれる。ここで明らかなように、エネルギーについては 2 次の補正が、他の物理量についての 1 次補正と形式的にはよく対応していることに注意する。

再び、よい近似波動関数をえらという問題にたち帰ろう。普通行なわれることは、エネルギー的にみてよい波動関数がえられたならばそれをつかって他の物理量の期待値をとるということである。もし変分パラメーターがスケル因子であるならば、これはエネルギーを最良にするように定められる。Dalgarno はこの条件をゆるめて、それぞれの物理量について最良にするように提案した。具体的にいえば、エネルギーについては (43) を、他の物理量については (44) を零にするようにスケル因子を定めることになる。

Dalgarno の摂動変分法は

$$\psi_1 = F\phi \quad (47)$$

において、1次の摂動方程式を直接とくことであった（正確に解けぬときは変分法で）。Sanders と Hirschfelder の試みは、(19) で与えた W を

$$-iW\phi = F\phi \quad (48)$$

の如く関連づけるにある。Robinson の方法は、実はこれまで述べてきたことである。これらについて L_1 を列記すれば

$$L_1 = 2R_e \langle \phi | L | F\phi \rangle, \quad (49a)$$

$$L_1 = i \langle \phi | [W, L] | \phi \rangle, \quad (49b)$$

$$L_1 = i \langle \phi | [S_1, L] | \phi \rangle \quad (49c)$$

となり、交替定理をつかえばそれぞれは

$$L_1 = 2R_e \langle \phi | V | G\phi \rangle \quad (50a)$$

$$L_1 = -i \langle \phi | [V, X] | \phi \rangle \quad (50b)$$

$$L_1 = -i \langle \phi | [V, T_1] | \phi \rangle \quad (50c)$$

となる。ここで G, X ははじめ摂動 λL が入ったとしたときの、おのこのの ϕ に対する補正因子である。

(49) から (50) への移行が、Robinson の方法の場合にのみ、状態 ϕ_n ((49) と (50) では ϕ に添字 n をつけて考えた方がわかりよい) に無関係である。その理由は：

$$\begin{aligned} & [L, iS_1] - [L^d, iS_1] \\ &= [L^{0d}, iS_1] = [Ch, iT_1], iS_1 \\ &= [h, iS_1], iT_1 - [h, [iS_1, T_1]] \\ &= [V^{0d}, iT_1] - [h, [iS_1, iT_1]] \\ &= [V, iT_1] - [V^d, iT_1] - [h, [iS_1, iT_1]] \end{aligned}$$

青野 茂行

において、最後の項（の期待値）は零、また $[L^d, T_1]$ は非対角的だから、その期待値は零となり、上に述べたことが証明された。従って、 T_1 を true hypervirial operator, X_n を apparent hypervirial operator (ϕ_n に依存する) と称する。

以上、理論の骨子を述べたにすぎないので、詳細は末尾の文献を参照されたい。ただし、選択は筆者の好みに大きく左右されたと思う。

ここで紹介した理論の応用は、殆んど水素原子とヘリウム原子に限られていて、未だ数学的技巧の域をあまり出ないというのが現状である。もっと化学的に興味ある分子に広げたいというのが筆者の希望でもある。

文 献

Virial 定理については

- 1) P. O. Löwdin, J. Mol. Spectroscopy, 3, 46 (1959)
- 2) J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids Vol 1, McGraw-Hill (1962)

Hellmann-Feynman 定理については

- 3) A. C. Hurley, Proc. Roy. Soc. A226, 170, 179, 193 (1954)
- 4) R. G. Parr, Modern Quantum Chemistry, Istanbul lectures, ed. by O. Sinanoglu, Part 1, Academic Press (1965)

その他枚挙にいとまがない。

Hypervirial 定理については

- 5) J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 33, 1462 (1960)
- 6) S. T. Epstein and J. O. Hirschfelder, Phys. Rev. 123, 1495 (1961)
- 7) J. O. Hirschfelder and C. A. Coulson, J. Chem. Phys. 36, 941 (1962)

- 8) J.O.Hirschfelder, Z.f.Phys. Chem. 37, 167(1963)
- 9) J.C.Y.Chen, J.Chem. Phys. 40, 615 (1964)
- 10) D.P.Chong and M.L.Benton, I.Chem. Phys. 49, 1302 (1968)

最後の2つは off-diagonal hypervirial 定理に関する論文である。

衝突論への応用は

- 11) P.D.Robinson and J.O.Hirschfelder, Phys. Rev. 129, 1391 (1963)
- 12) M.B.McElroy and J.O.Hirschfelder, Phys. Rev. 131, 1589 (1963)

摂動論との関連については

- 13) W.A.Sanders and J.O.Hirschfelder, I.Chem. Phys. 42, 2904 (1965)
- 14) P.D.Robinson, Proc. Roy. Soc. A283, 229 (1965)
- 15) A.M.Arthurs and P.D.Robinson, Proc. Roy. Soc. A301, 507 (1967)
- 16) P.D.Robinson, I.Chem. Phys. 47, 2319 (1967)